

N° D'ORDRE :
419

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

FRANCE **WALCH-FOUINAT**

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'EAU
OXYGÉNÉE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juin 1953 devant la Commission d'examen.

MM. JOB	} <i>Examineurs.</i>	<i>Président.</i>
E. BAUER,		
LAFFITTE		

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1954

N° D'ORDRE :
419

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

FRANCE WALCH-FOUINAT

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE DE LA DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DE L'EAU
OXYGÉNÉE PAR LE PERMANGANATE DE POTASSIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 11 juin 1953 devant la Commission d'examen.

MM. JOB

E. BAUER,
LAFFITTE

Président.

Examineurs.

PARIS

GAUTHIER-VILLARS, ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE

55, Quai des Grands-Augustins, 55

1954

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA.....	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHRÉTIEN.....	T	Chimie minérale.
A. DENJOY.....	T	Théorie des fonctions.	P. DRACH.....	T	Zoologie.
L. LUTAUD.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	KASTLER.....	T	Physique.
E. DARMOIS.....	T	Enseignement de Physique.	CHATELET.....	T	Arithmétique et théorie des nombres.
ROBERT LÉVY.....	T	Physiologie comparée.	EPHRUSSI.....	T	Génétique.
FOCH.....	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER.....	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER.....	T	Électrotechnique générale.	BAUER.....	T	Chimie-Physique.
DE BROGLIE.....	T	Théories physiques.	RIVIÈRE.....	T	Géologie (P. C. B.).
JOB.....	T	Chimie générale.	GAUTHERET.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PRENANT.....	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS.....	T	Physique.
COMBES.....	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS.....	T	Évolution des êtres organisés.
GARNIER.....	T	Géométrie supérieure.	ARNULF.....	T	Optique appliquée.
PERÈS.....	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND.....	T	Physique.
LAUGIER.....	T	Physiologie générale.	SOLEILLET.....	T	Physique.
TOUSSAINT.....	T	Technique aéronautique.	FORTIER.....	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE.....	T	Physique (P. C. B.).	DANJON.....	T	Astronomie.
G. RIBAUD.....	T	Hautes températures.	FROMAGEOT.....	T	Chimie biologique.
CHAZY.....	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE.....	T	Physique générale et Radio-activité.
CROZE.....	T	Physique théorique et Physique céleste.	JANET.....	T	Mathématiques générales.
DUPONT.....	T	Théories chimiques.	PETIT.....	T	Biologie maritime.
VALIRON.....	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY.....	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
BARRABÉ.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GALLIEN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
G. DARMOIS.....	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	EICHHORN.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
JACQUES BURCART.....	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC.....	T	Biologie végétale (P. C. B.).
AUBEL.....	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS.....	T	Chimie-Physique.
M ^{me} JOLIO-CURIE.....	T	Physique générale et Radio-activité.	THELLIER.....	T	Physique du Globe.
PLANTEFOL.....	T	Botanique.	AUDUBERT.....	T	Electrochimie.
CABANNES.....	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER.....	T	Génétique.
GRASSÉ.....	T	Évolution des êtres organisés.	GRIVET.....	T	Radioélectricité.
PRÉVOST.....	T	Chimie organique.	PONCIN.....	T	Mécanique des fluides.
BOULIGAND.....	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY.....	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	DUBREIL.....	T	Mathématiques générales.
WYART.....	T	Minéralogie.	QUELET.....	T	Chimie (P. C. B.).
TEISSIER.....	T	Zoologie.	CAGNIARD.....	T	Géophysique appliquée.
MANGENOT.....	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER.....	T	Chimie appliquée.
P. AUGER.....	T	Physique quantique et relativité.	CUVILLIER.....	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER.....	T	Physiologie générale.	JUNG.....	T	Pétrographie.
PIVETEAU.....	T	Géologie.	TRILLAT.....	T	Physique (P. C. B.).
ROCARD.....	T	Physique.	WIEMANN.....	T	Chimie (P. C. B.).
H. CARTAN.....	T	Mathématiques (E. N. Supérieure).	JACQUINOT.....	T	Physique (P. C. B.).
SCHAEFFER.....	T	Physiologie des fonctions.	VASSY.....	T	Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE.....	T	Chimie générale.	DESTOUCHES.....	T	Théories physiques.
FAVARD.....	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST.....	T	Géologie.
COULOMB.....	T	Physique du Globe.	AMIEL.....	T	Chimie (P. C. B.).
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (P. C. B.).	HOCART.....	T	Minéralogie.
			MACHEBOEUF.....	T	Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU.....	T	Physique (P. C. B.).
			COUTEAUX.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
			MAY.....	T	Biologie animale (P. C. B.).
			CHOQUET.....	T	Calcul différentiel.
			FELDMANN.....	T	Biologie (P. C. B.).
			GUINIER.....	T	Physique (P. C. B.).
			JOST.....	T	Biologie (P. C. B.).

Secrétaire..... CH. MONIER.



DÉCOMPOSITION DE L'EAU OXYGÉNÉE PAR LE PERMANGANATE EN MILIEU BASIQUE

par M^{me} F. FOUINAT-WALCH

Laboratoire de Chimie Physique, Paris

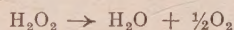
Manuscrit reçu le 29-7-53

RÉSUMÉ

La décomposition de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium en milieu basique a été étudiée en fonction des facteurs suivants : concentration de H_2O_2 , de KMnO_4 et de HONa , température, vitesse d'agitation et rapport surf./vol. Les résultats sont trop complexés pour que l'on puisse en déduire un mécanisme cinétique simple de décomposition. Cependant, nous avons été conduit à admettre l'existence de deux réactions distinctes en chaînes A et B ; l'une en phase homogène initiée par les produits de la réduction de KMnO_4 , l'autre en phase hétérogène correspondant à la décomposition en présence du colloïde MnO_2 .

INTRODUCTION

On sait depuis longtemps que si, en milieu acide, la réaction entre le permanganate et l'eau oxygénée est strictement stœchiométrique, en milieu basique cette réaction est suivie d'une décomposition catalytique :



Comme nous l'avons déjà indiqué ⁽¹⁾, la cinétique de cette réaction est incertaine et les conclusions des différents auteurs sont assez contradictoires. C'est la raison pour laquelle nous avons repris cette étude en solutions diluées. Un certain nombre de résultats fragmentaires ont déjà été publiés ⁽²⁾, nous allons donner ici une vue complète de notre travail et discuter les conclusions auxquelles nous avons été amenés. Celles-ci ne nous ont pas permis d'établir un mécanisme cinétique ; elles mettent cependant en relief les quelques faits essentiels suivants :

La décomposition catalytique de l'eau oxygénée est différente suivant le domaine de concentration de H_2O_2 considéré et selon que le catalyseur est ajouté à l'état de MnO_2 ou à l'état de KMnO_4 . Corrélativement, nous avons pu établir l'existence de deux réactions *distinctes* A et B correspondant pour la première à la décomposition par le KMnO_4 et pour la seconde par le MnO_2 . Au contraire, LOTTERMOSER et LEHMANN ⁽³⁾, n'avaient pas observé

de différence entre la décomposition catalytique produite par l'addition de KMnO_4 ou par celle de MnO_2 . Il en est de même de D. B. BROUGHTON et R. L. WENTWORTH ⁽⁴⁾ qui indiquent que la catalyse ne commence qu'au moment de l'apparition du précipité jaune brun de MnO_2 . Cette contradiction n'est qu'apparente car nos expériences nous ont montré que la réaction A n'est observable que pour certaines valeurs du rapport $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{KMnO}_4]_0}$ (*). Or,

BROUGHTON et WENTWORTH ont opéré à des concentrations en H_2O_2 beaucoup plus élevées que les nôtres et leur rapport $\frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{KMnO}_4]_0}$ était nettement supérieur à la limite pour laquelle la réaction A est encore perceptible.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

La décomposition a été suivie en mesurant le volume d'oxygène dégagé. L'appareil et les produits employés sont identiques à ceux décrits précédemment ⁽¹⁾ ; nous n'y reviendrons donc pas, mais nous ajouterons seulement que pour nos dernières expériences, l'eau oxygénée était préparée (comme nous n'avions pu obtenir la même eau oxygénée sans stabilisant), à partir d'une solution à 25 % obtenue par distillation de H_2O_2 à 90 %.

Nous allons donner quelques précisions sur la technique opératoire. Pour l'origine des temps, nous avons choisi arbitrairement, le début de l'addition du permanganate. En effet, ce corps disparaît immédiatement, comme l'ont montré les expériences spectrographiques de HENRI et LAPORTE ⁽⁵⁾. Celles-ci nous ont permis de conclure que, dans nos conditions expérimentales, le permanganate est en moins d'une seconde réduit à l'état de MnO_2 , de sorte qu'il n'existe pas au moment où les mesures commencent, de manganèse présent à l'état d'ion MnO_4^- . Nous dési-

(*) L'indice 0 indiquant les concentrations initiales.

gnerons par MnO_2 le colloïde formé par décomposition de cet ion, mais il est évident qu'il s'agit en fait d'un oxyde de manganèse de composition assez mal définie. Ce colloïde est caractérisé par une coloration jaune brun, plus ou moins foncée suivant sa concentration. La majorité des expériences que nous allons décrire ont donc lieu en phase hétérogène.

L'homogénéisation de la solution est assurée par un agitateur faisant 45 tours/minute. Après diverses expériences, cette vitesse a été adoptée comme la plus facile à maintenir constante au moment où cette étude a été commencée et où les moyens d'agitation dont nous disposions étaient assez rudimentaires. Une série d'expériences a été faite avec des vitesses de rotation variant de 45 tours/m. à 120 tours/m. (cette dernière déjà difficile à réaliser) avec les concentrations de réactifs : $[\text{NaOH}] = 1,87 \cdot 10^{-2}$ mol./l. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ mol./l. Les courbes obtenues montrent que dans ce domaine de concentration des réactifs, les effets de variation de la vitesse d'agitation sont inférieurs aux incertitudes expérimentales provenant d'une assez mauvaise reproductibilité des résultats. Nous verrons plus loin que ceci n'est plus vrai dans un autre domaine de concentration.

PRÉCISIONS DES RÉSULTATS

Il faut considérer deux causes d'erreur tout à fait différentes :

- A) l'imprécision des méthodes de mesure ;
- B) les incertitudes propres à la nature de la réaction.

A) Voici les différentes causes d'erreur provenant de la technique expérimentale :

1) Erreur sur le temps 0, due à son choix arbitraire, à la durée et au temps variable d'addition des réactifs. Il y a, en outre, pour le dégagement de O_2 une possibilité de retard sur sa formation en particulier dans le cas de réactions très rapides. S'il est possible de remédier à la première cause d'erreur en modifiant la technique expérimentale, nous craignons que la seconde ne constitue une limite absolue, si les mesures sont fondées sur le dégagement de O_2 .

2) Erreur sur la concentration de H_2O_2 due au dosage. Elle est inférieure à 0,1 %.

3) Erreur dans la lecture des volumes de NaOH et KMnO_4 ; elle est d'environ 2,5 %, ce qui correspond pour le dégagement d'oxygène à une erreur variable suivant l'influence des concentrations de KMnO_4 et de NaOH dans l'expérience considérée.

4) Erreur sur la lecture du volume gazeux dégagé, celle-ci est faite à 0,5 cc près.

En résumé, l'erreur due aux manipulations et aux lectures est au plus de quelques pour cent, mais la

précision du résultat dépend de la grandeur mesurée : constante de vitesse, ordre de la réaction, temps de demi-décomposition, vitesse initiale.

B) Pour étudier la reproductibilité des résultats, nous avons fait des séries d'expériences dans des conditions expérimentales bien déterminées. Il ressort des courbes obtenues l'impossibilité d'obtenir des résultats parfaitement reproductibles, la difficulté étant d'autant plus grande que la concentration de la soude est plus élevée. Les courbes peuvent se recouper et le temps de demi-décomposition varier entre 20' et 32' pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ mol./l., $[\text{KMnO}_4] = 1,15 \cdot 10^{-4}$ mol./l. et $[\text{NaOH}] = 1,86 \cdot 10^{-2}$ mol./l. Ces divergences étaient déjà apparues à LOTTERMOSER et LEHMANN ⁽³⁾ puisqu'ils préconisaient de faire des expériences simultanées pour tenir compte des « influences journalières ».

Nous avons étudié l'influence sur la décomposition de H_2O_2 des facteurs suivants :

- a) Concentration de H_2O_2 ;
- b) concentration de KMnO_4 ;
- c) concentration de NaOH ou de H_2SO_4 ;
- d) température ;
- e) rapport surface/volume des récipients de verre ;
- f) agitation.

L'étude complète des paramètres a, b, c, e, f a été faite à $25^\circ, 2 \text{ C} \pm 0,05$.

Avant d'exposer les résultats expérimentaux, nous allons indiquer dans quel domaine de concentration nous avons travaillé.

La concentration de soude étant maintenue constante et égale soit à $0,79 \cdot 10^{-2}$ mol./l. soit à $1,14 \cdot 10^{-4}$ mol./l., nous avons fait varier les concentrations initiales de H_2O_2 entre $1,77 \cdot 10^{-2}$ mol./l. et $59 \cdot 10^{-2}$ mol./l. et celles de KMnO_4 entre 0,216 et $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol./l. (Remarquons que dans la deuxième série, le nombre d'expériences a été beaucoup plus faible que dans la première.) Enfin, nous avons maintenu constante les concentrations de KMnO_4 et de H_2O_2 et nous avons fait varier celle de NaOH entre 0' et $1,87 \cdot 10^{-2}$ mol./l. ; dans quelques expériences, l'addition de NaOH était remplacée par celle d'une faible quantité d' H_2SO_4 .

Par crainte de perturber les conditions expérimentales, nous n'avons pas utilisé de solutions tampons, nous connaissons en effet, par les nombreuses études faites sur H_2O_2 , la grande sensibilité de la réaction à l'action des électrolytes.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Nous allons d'abord exposer nos résultats expérimentaux sous forme de courbes donnant le pour-

centage de H_2O_2 décomposée en fonction du temps (nous indiquerons le pourcentage de H_2O_2 décomposée par pt).

Ensuite, nous donnerons les résultats que l'on peut en déduire pour la variation de la vitesse en fonction du temps et de la concentration instantanée de H_2O_2 .

1) $[OH^-] = 0,79 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

La figure 1 illustre l'influence de la concentration du $KMnO_4$ quand celle de H_2O_2 reste constante. Au fur et à mesure que $[KMnO_4]$ augmente, la réaction s'accélère fortement.

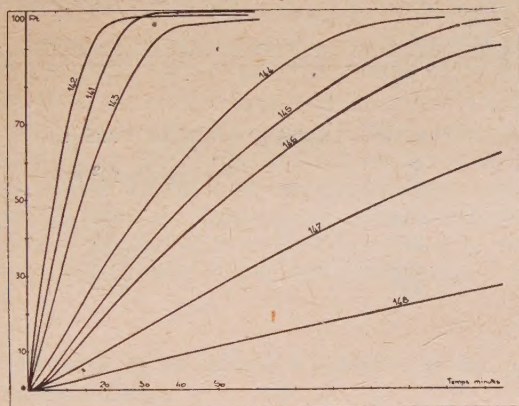


Fig. 1. — $[H_2O_2] = 53,7 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

N°	$[KMnO_4] \cdot 10^4$ mol./l.
142	2,75
141	2,3
143	1,725
144	1,15
145	0,805
146	0,55
147	0,345
148	0,21

Les figures 2 et 3 montrent l'influence de la concentration de l'eau oxygénée pour deux valeurs extrêmes de la concentration du permanganate. Pour les concentrations intermédiaires de permanganate, les résultats sont indiqués dans les tableaux IV et V.

Ces figures mettent nettement en évidence l'existence en fonction de la concentration de H_2O_2 de deux types de courbes.

a) Dans le domaine des concentrations élevées en H_2O_2 , après un début de décomposition d'allure variable, apparaît une période où la vitesse reste

constante pour décroître ensuite assez lentement. Nous appellerons ω cette vitesse au palier.

b) Dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2 , les courbes sont caractérisées par une vitesse relativement élevée au début de la décomposition et qui décroît ensuite assez rapidement. Le temps de demi-décomposition θ diminue quand $[H_2O_2]$ augmente.

$KMnO_4$	$\left\{ \begin{array}{l} [H_2O_2] \cdot 10^2 \\ \text{mol./l.} \end{array} \right.$	2,38	2,27	1,8
$1,15 \cdot 10^{-4}$ mol./l.	θ	4'05"	5'25"	8'35"

Il existe une période d'induction très marquée pour les faibles concentrations en $KMnO_4$ (fig. 3).

2) $[OH^-] = 1,14 \cdot 10^{-1}$ mol./l.

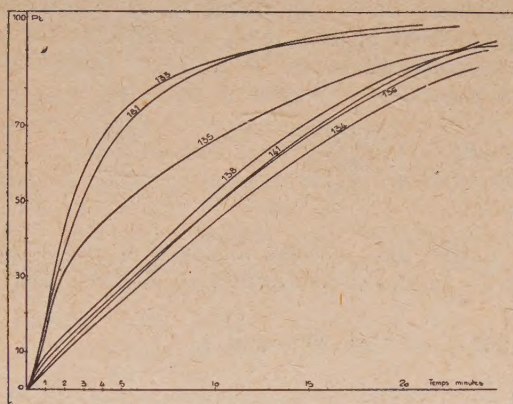
Si nous comparons les résultats à ceux de la série précédente, nous observons d'abord des caractères identiques : existence de deux domaines de concentration en eau oxygénée, ainsi que pour les faibles concentrations de $KMnO_4$ une période d'induction, mais qui est ici beaucoup plus importante.

Nous voyons de plus apparaître une influence sélective du pH. Considérons, en effet, les faibles concentrations en $KMnO_4$ ($0,55 \cdot 10^{-4}$ mol./l.) et les deux domaines de concentrations en H_2O_2 .

Dans le domaine des concentrations élevées en H_2O_2 et faibles en $KMnO_4$, il y a un ralentissement considérable de la décomposition (fig. 4), laquelle est pratiquement nulle pour $[H_2O_2] = 54,7 \cdot 10^{-2}$ mol./l. Pour $[H_2O_2] = 40 \cdot 10^{-2}$ mol./l., le dégagement d'oxygène est limité ; de plus, dans les deux cas cités, la solution est incolore. En même temps que le colloïde disparaît, il semble donc que la réaction catalytique s'affaiblit et même s'arrête. Il y a, au contraire dans le cas des faibles concentrations en H_2O_2 , une accélération très vive de la réaction. Le temps de demi-décomposition passe de 51' à 5' (expériences 211 et 124). Toujours en comparant à la série $(OH^-) = 0,79 \cdot 10^{-2}$ mol./l., mais si on considère les concentrations élevées en $KMnO_4$, nous voyons apparaître le phénomène inverse : on constate une accélération très vive de la décomposition pour $[H_2O_2]$ élevée et assez faible pour $[H_2O_2]$ faible.

3) $[H_2O_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ mol./l. et $[KMnO_4] = 1,15 \cdot 10^{-4}$ mol./l.

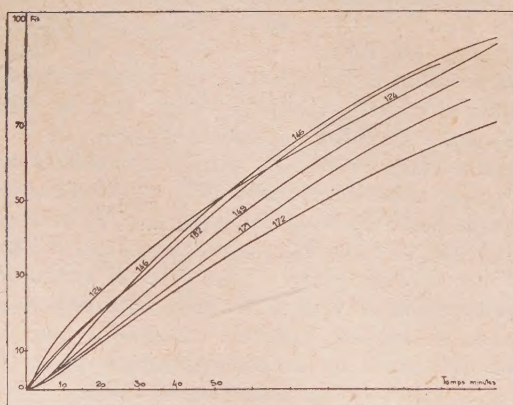
Nous avons ajouté des quantités de soude allant de 0 à $1,87 \cdot 10^{-2}$ mol./l., puis de faibles quantités d' H_2SO_4 (1, 2), ce qui nous a permis de déterminer une concentration optimum d'ions OH^- qui donne un maximum de vitesse de décomposition. Au fur et à mesure que l'on ajoute des quantités croissantes

Fig. 2. — $[\text{KMnO}_4] = 2,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol./l.}$

N°	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^2 \text{ mol./l.}$
181	2,65
133	5,1
135	11,8
134	20,5
138	28,3
136	39,2
141	53,6

Fig. 4. — $[\text{KMnO}_4] = 0,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol./l.}$

N°	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^2 \text{ mol./l.}$
211	3,02
210	5,9
212	27,2
215	39,5

Fig. 3. — $[\text{KMnO}_4] = 0,55 \cdot 10^{-4} \text{ mol./l.}$

N°	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^2 \text{ mol./l.}$
124	2,7
182	5,1
171	20,5
171	41
146	53,6
149	54,2

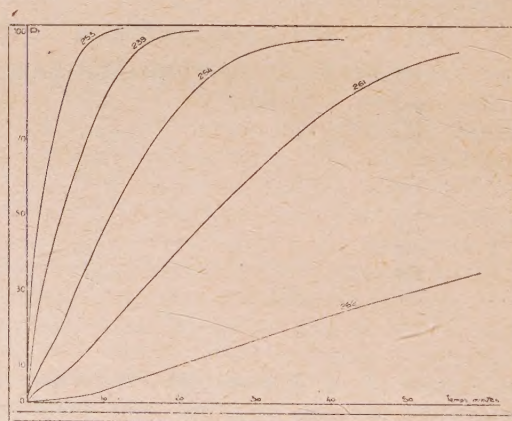


Fig. 5.

N°	t°	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^2 \text{ mol./l.}$	$\text{KMnO}_4 \cdot 10^4 \text{ mol./l.}$
261	9°	27,2	2,3
254	25°	27,2	2,3
239	40°	27,2	2,3
253	50°	27,2	2,3
262	9°	53,6	1,15

de soude ou d'acide sulfurique, la réaction se ralentit. Les courbes en milieu basique vont en s'aplatissant et présentent une cassure entre 20 et 30 %. C'est pour un accroissement de la quantité d'acide extrêmement faible que la réaction devient incomplète, il suffit, en effet, de passer de $1,24$ à $1,35 \cdot 10^{-4}$ mol./l. Pour $H_2SO_4 \geq 1,24 \cdot 10^{-4}$ mol./l., la solution est incolore (¹, ²).

4) Influence de la température.

Nous avons étudié la décomposition de H_2O_2 à quatre températures différentes : 9°, 25°, 40°, 50° C. Dans ces expériences, H_2O_2 était distillée. Bien que les résultats soient analogues pour H_2O_2 distillée et non distillée, on ne peut comparer avec certitude que des expériences faites sur la même eau oxygénée.

La figure 5 illustre l'effet de la température aux concentrations élevées en H_2O_2 . Nous voyons apparaître dans les expériences à 9° un point d'inflexion au cours de la décomposition, celui-ci étant encore perceptible à 25° (exp. 254). L'abaissement de la température semble faire apparaître deux réactions distinctes qui se superposent complètement aux températures plus élevées où l'ensemble de la réaction devient très rapide et par suite difficilement analysable.

5) Influence de la vitesse d'agitation et du rapport surface volume.

Pour étudier l'effet de la surface, nous avons introduit d'abord des tubes de verre creux, puis afin d'éviter la rétention de l'oxygène des tubes de verre plein. Mais là encore, nous nous sommes heurtés à des difficultés expérimentales, l'appareil que nous avons utilisé ne nous permettant pas d'obtenir une agitation vigoureuse et constante, car les morceaux de verre bloquaient les palettes de l'agitateur. Ces difficultés nous ont conduits à faire un certain nombre d'expériences sans surface additionnelle, mais en faisant varier la vitesse de rotation de l'agitateur.

Les résultats obtenus ont révélé que les conclusions adoptées page 526 ne s'appliquaient que dans les conditions expérimentales considérées et qu'il était nécessaire de distinguer deux domaines de concentrations en H_2O_2 :

- a) concentrations élevées en H_2O_2 ;
- b) faibles concentrations en H_2O_2 .

a) Concentrations élevées en H_2O_2 .

Dans ce domaine, nous n'avons fait que peu d'expériences ; aussi, nous étudierons simultanément celles où nous avons fait varier la vitesse d'agitation et celles où nous avons fait varier la surface du récipient en introduisant des tubes de pyrex en quantité variable (*).

Nous constatons que seul le début de la décomposition semble varier, et que la valeur ω de la vitesse lorsque celle-ci reste constante, est sensiblement identique dans toutes les expériences (tableau I). Nous verrons un peu plus loin les caractéristiques de ce palier ω en fonction des autres variables.

Remarquons en particulier que l'expérience 287 pour laquelle l'agitation a cessé au bout de 1'30", le pt décomposé étant de 19 %, donne des résultats identiques à ceux des expériences avec agitation permanente.

b) Faibles concentrations en H_2O_2 .

Les tableaux II et III rassemblent les principales caractéristiques des expériences faites soit en présence de différentes quantités de surface additionnelle, soit avec des vitesses d'agitation variables.

(*) Nous désignerons par S la somme de la surface du ballon et de celles des tubes de pyrex introduits dans le ballon ; dans ces expériences, les tubes étaient des tubes pleins de 1 cm de longueur et de 0,4 cm de diamètre, excepté dans l'expérience 271 où ils étaient creux.

TABLEAU I
[H_2O_2] = $27,2 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

N°	254	285	286	271	288	287	297
S/V	0,71	0,71	2,4	3,7	4,8	4,8	0,71
Vit. ag. t./m.	45	60	45	45	45	45	360
ω cc/l./min. (**)	139 ± 6	145 ± 6	138 ± 6	175 ± 6	150 ± 6	152 ± 6	136 ± 6

(**) Les vitesses indiquées dans les tableaux représentent le nombre de cc³ d'oxygène dégagé par litre de solution pendant 1 min.

Dans les expériences 259 à 278, la vitesse de rotation a été maintenue entre 45 et 60 tours/minute, dans les expériences 279, 280 et 282, elle a été assez élevée, mais très variable (pour les raisons indiquées page 529).

Dans les expériences 274 à 277, les tubes sont creux, 278 à 282 ils sont pleins et leur longueur est de 1 cm, excepté dans l'expérience 278 où elle est de 2 cm.

Nous indiquons dans les tableaux II et III par I une période d'induction, par V_0 la vitesse initiale et par V à 33,5 % la vitesse à l'instant où la concentration instantanée de H_2O_2 prend une valeur déterminée $pt = 33,5$ %.

Contrairement aux résultats obtenus avec $[H_2O_2] = 27,2 \cdot 10^{-2}$ mol./l., nous constatons ici une accélé-

ration considérable de la décomposition en présence de tubes de verre où lorsque la vitesse d'agitation augmente. Cependant, il apparaît une certaine irrégularité dans les expériences — les courbes ont des formes variables avec ou sans période d'induction. Elles se traduisent par des ordres de réaction extrêmement différents.

De plus, nous avons observé que le pt au moment où se produit la précipitation de MnO_2 (huitième colonne des tableaux II et III) est très variable, à l'opposé de ce qui se passe dans le domaine des fortes concentrations en H_2O_2 où la précipitation se produit quand plus de 90 % de H_2O_2 sont décomposés (en général, environ 98 %). Notons que dans les expériences 284 et 293 où les vitesses sont anormalement grandes, la précipitation a lieu à $pt = 84$ et

TABLEAU II
 $[H_2O_2] = 2,65 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

N°	S./V.	I	V_0 cc ³ /l./m.	V à 33,5 % cc ³ /l./m.	n	$C_i - C_f$ 10 ² mol./l.	ppt %	α	P cc ³ /l./m.
259	0,71	I	29 ± 7	20,4	2,30	2,38 — 1,37	59	0,3	50,5
274	1,87	I	24 ± 7	30,7	1,91				
275	3	I	31 ± 7	73,5	1,7	2,3 — 0,6	90,4	0,58	165
270	3,7	I	28,5 ± 7	100	1,43	2,15 — 0,4	86,5		
276	4,5	I	30 ± 7	76,5	1,5	2,2 — 0,3		0,4	146
278	4,5	I	36 ± 7	71	1,77	2,2 — 0,48	82	0,6	155
280	2,4	I	68 ± 15	254	2,6	1,55 — 0,4	84	1,53	580
279	4,8	I	80 ± 15	333	2,5	1,2 — 0,2	91	2,67	2000
<i>Nouveau ballon</i>									
282	2,4	I	64 ± 15	300	2,3	1,2 — 0,4	90	1,66	840

TABLEAU III
Vitesse d'agitation
 $[H_2O_2] = 2,65 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

N°	Tours/min.	I	V_0 cc ³ /l./m.	V à 33,5 % cc ³ /l./m.	n	$C_i - C_f$ 10 ² mol./l.	ppt %	α	P cc ³ /l./m.
291	0	—	44,5 ± 7	4,8	4	2,4 — 1,22 (*)	50		
290	45	I	22,6 ± 7	22	2	2,4 — 1,07	48		
292	48	—	66,6 ± 7	14	1,53	2,4 — 0,7	51		
284	50	I	29,3 ± 7	100	1,37	1,8 — 0,2	83,7	0,54	186
283	60	I	36,6 ± 7	46,5	2,45	2,4 — 0,7	59	0,52	107
293	90	I	(**)	120	1,7	1,67 — 0,24	97	0,7	220
289	95	—	125 ± 10	57	1,9	2,6 — 0,6	74,7	0,7	126
294	150	—	143 ± 10	93	2,16	2,2 — 0,6	74	0,92	190
296	260	—	246 ± 20	220	1,05	2,1 — 0,48	99	1,12	346
295	350	—	445 ± 30	306	1,20	1,8 — 0,12	98	1,6	450

(*) L'agitation commence à 50 % de la décomposition ; il y a un accroissement rapide de la vitesse. Le précipité se forme dès le début de l'agitation.

(**) Ecoulement lent de la soude d'où vitesse initiale trop grande.

97 %, alors qu'étant donné les conditions expérimentales, on se serait attendu à des valeurs comprises entre 50 et 60 %.

En résumé, il semble que dans ce domaine de concentration en H_2O_2 , les effets de l'agitation et de l'augmentation de surface soient analogues, dans les deux cas, l'accroissement de la vitesse peut devenir extrêmement grand.

Nous venons de voir l'ensemble des résultats tels que les fournissent directement les expériences. Nous allons passer maintenant à l'étude cinétique.

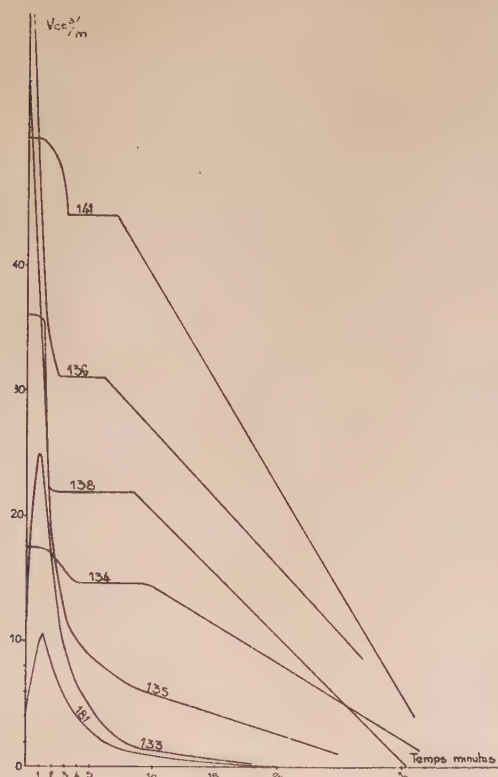


Fig. 6. — $[KMnO_4] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ mol./l.

N°	$H_2O_2 \cdot 10^2$ mol./l.
181	2,65
133	5,1
135	11,8
134	20,6
138	28,3
136	39,3
141	53,6

ÉTUDE CINÉTIQUE

Vitesse en fonction du temps.

Nous avons porté en abscisse le temps et en ordonnée le volume d'oxygène dégagé par minute pour 150 cc de solution. Chaque figure correspond à une

concentration de $KMnO_4$ donnée pour laquelle on a fait croître d'une courbe à l'autre la concentration de H_2O_2 . Il faut noter que les débuts de courbes sont assez incertains car la mesure du dégagement gazeux est faite dans les meilleurs cas 35" à 45" et en général une minute après le temps 0, série $[OH^-] = 0,79 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

On voit que pour les faibles concentrations en H_2O_2 , la vitesse atteint très vite un maximum (fig. 6 et 7) (exp. n° 181, 133) ou bien part d'un maximum (exp. 135) pour décroître d'abord rapidement (courbe concave), puis de plus en plus lentement au fur et à mesure que l'expérience se poursuit. La limite supérieure de la concentration d'eau oxygénée pour laquelle ce type de courbe existe dépend de la concentration du $KMnO_4$ et du pH : elle est d'autant plus basse que la concentration de $KMnO_4$ est plus faible, de sorte qu'à pH 10,06 et $[KMnO_4] = 0,55 \cdot 10^{-4}$ mol./l., nous n'avons pas observé ce type de courbe pour les concentrations de H_2O_2 étudiées. Quand la concentration de H_2O_2 augmente, nous

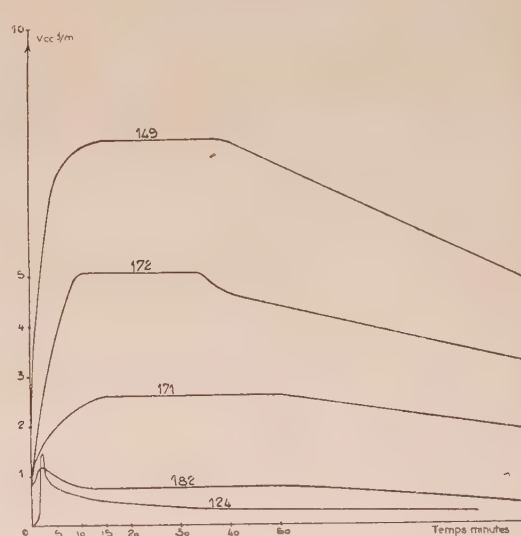


Fig. 7. — $[KMnO_4] = 0,55 \cdot 10^{-4}$ mol./l.

N°	$H_2O_2 \cdot 10^2$ mol./l.
124	2,7
182	5,1
171	20,5
172	41
149	54,2

voyons apparaître un palier (fig. 6 et 7) précédé ou non d'un maximum ; en effet, celui-ci n'existe que pour les concentrations élevées en $KMnO_4$. Au-delà du plateau, la décroissance de la vitesse avec les temps devient sensiblement linéaire. Il est intéressant de remarquer qu'à pH 10,06 ($[OH^-] = 1,14 \cdot 10^{-4}$ mol./l.)

1.) quelle que soit la concentration de H_2O_2 et de $KMnO_4$ le palier correspond à la vitesse maximum.

Ces figures permettent donc de mettre en évidence quatre périodes dans la vitesse de décomposition de l'eau oxygénée : période d'induction plus ou moins notable, maximum de vitesse, plateau puis décroissance.

La même représentation montre lorsque la variable au lieu d'être $[H_2O_2]_0$ est la température que la période d'induction disparaît quand la température s'élève et on observe un maximum très élevé au temps zéro.

Ordre de réaction.

Après avoir déterminé la variation de la vitesse en fonction du temps, nous avons essayé de détermi-

TABLEAU IV

pH 11,9

N°	$KMnO_4$ 10^1	H_2O_2 10^2	I	Palier 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2	n	$C_i - C_f$ 10^2	α	P cc ³ /l./m.
142	2,7	53,7	m*	39,5 — 33			0,5	33 — 4,8		
181	2,3	2,65	I**		1,5	2,14 — 0,4			0,39	116
133	2,3	5,09	I		1,6	3,74 — 0,36			0,48	250
135	2,3	12,05	m		4	10,01 — 6,85	0,62	4,95 — 1,77	0,7	480
134	2,3	20,05	m	16,6 — 11,9			0,63	11,9 — 2,38		
138	2,3	28,3	m	23,8 — 14,8			0,6	14,9 — 3,57	1,95	400
137	2,3	39,4	m	32 — 23,8			0,5	23,8 — 2,68		
136	2,3	39,9	m	35 — 26,8			0,5	26,8 — 6,55	2,06	460
141	2,3	53,6	m	44,5 — 35,6			0,5	35,7 — 2,38		
183	1,725	2,65	I		1,46	2,1 — 0,36			0,3	90
152	1,725	2,65	I		1,47	1,8 — 0,18				
107	1,725	3,56	I		1,06	3 — 1,43	1,72	1,5 — 0,41	0,16	61
121	1,725	5,79	I		2,1	4,9 — 2,4	0,56	2,4 — 0,41	0,31	140
109	1,725	7,79	I		1,95	7,5 — 4,2	0,73	4,15 — 0,6		
113	1,725	14	I	9,3 — 7,55			0,63	7,55 — 3	0,49	166
111	1,725	19,2	m	14,3 — 11,3			0,53	10,7 — 2,4	0,8	253
112	1,725	37,9	m	32 — 24			0,46	24 — 1,8		
143	1,725	53,4	I	46,5 — 33			0,5	33 — 6		
157	1,47	2,65	I		1,54	2 — 0,4			0,18	52,5
106	1,15	1,82	I		1,8	1,61 — 0,48			0,16	25,3
103	1,15	2,28	I		1,2	2,02 — 1,18	1,75	1,18 — 0,41	0,19	42
150	1,15	2,65	I		1,35	2,5 — 1,19			0,14	32
100	1,15	4,56	I		1,3	4,15 — 2,14	0,48	2,12 — 0,71	0,16	45
23	1,15	5,9	I		4,7	5,9 — 4,15	0,37	3,2 — 0,42	0,47	83
37	1,15	5,9	I		5	5,9 — 4,05	0,1	3,46 — 0,3	0,62	116
173	1,15	5,9	I		3,3	5,6 — 4,25	0,42	3,7 — 0,36	0,31	47
93	1,15	11,5	I	9,5 — 6,25			0,55	6,55 — 0,41		
99	1,15	21,67	m	18,4 — 12,5			0,58	11,9 — 1,19		
175	1,15	21,1	I	20,8 — 11,3			0,43	11,3 — 0,71		
97	1,15	27,25	I	23,8 — 20,2			0,48	20,2 — 1,79		
104	1,15	38,1	I	35,7 — 26,2			0,44	25 — 0,47		
95	1,15	49,1	I	43,5 — 34			0,41			
144	1,15	53,2	I	49,3 — 40,5			0,54	37 — 4,15		
154	0,805	2,65	I		1,9	2,5 — 1,6	0,5	1,55 — 0,6	0,11	18
115	0,805	6,6	I	5,35 — 3,57	4	6,55 — 5,35	0,55	3,5 — 0,9		
114	0,805	13,35	I	11 — 7,15			0,52	7,15 — 1,2		
116	0,805	19,3	I	16,7 — 10,4			0,51	10 — 3		
117	0,805	30,7	I	31 — 18,3			0,5	18 — 0,9		
145	0,805	53,6	I	49 — 44			0,52	44 — 2,4		
119	0,805	61,40	I	58 — 53,5			0,56	52,5 — 5,95		

(*) m indique que le maximum de vitesse a lieu au temps 0.

(**) I indique l'existence d'une période d'induction, celle-ci est signalée lorsque plusieurs points expérimentaux se placent sur une courbe concave, ou lorsqu'il est impossible de raccorder le premier point expérimental avec l'origine autrement que par une courbe concave. Dans ce cas, le maximum de vitesse se trouve soit entre le temps 0 et le plateau, soit correspond au plateau lui-même.

Suite du TABLEAU IV

pH 11,9

N°	KMnO ₄ 10 ⁴	H ₂ O ₂ 10 ²	I	Palier 10 ²	n	C _i — C _f 10 ²	n	i — C _f 10 ²
124	0,55	2,71	I	1 — 0,3	(*)			
151	0,55	2,65	I	2,5 — 2,2			0,33	2,1 — 0,12
182	0,55	5,09	I	4,4 — 2,7			0,5	2,65 — 0,95
122	0,55	9,32	I	8,15 — 6,1			0,6	6,1 — 2,4
171	0,55	20,05	I	18,5 — 13			0,5	13
123	0,55	27,3	I	27,4 — 18			0,5	16,7
172	0,55	41	I	39 — 31			0,47	30
146	0,55	54	I	52 — 43,5			0,53	43,5

 (*) De la concentration $2,7 \cdot 10^{-2}$ mol./l. à $1 \cdot 10^{-2}$ mol./l., il est impossible de déterminer un ordre de réaction.

ner l'ordre de la réaction. De cette étude, il ressort, comme on pouvait le prévoir d'après les résultats déjà exposés, qu'il est impossible de déterminer un ordre qui puisse rendre compte de la totalité de la décomposition. Celle-ci est caractérisée par des stades

successifs de la vitesse dont nous donnons un résumé dans les tableaux IV et V : dans la première colonne se trouve le numéro de l'expérience, dans la deuxième la concentration du permanganate en mol./l., dans la troisième la concentration initiale de H₂O₂ en

TABLEAU V

pH 10,06.

N°	KMnO ₄ 10 ⁴	H ₂ O ₂ 10 ²	I	Palier 10 ²	n	C _i — C _f 10 ²	α	P cc ³ /l./m.
195	2,3	2,65	I	2,24 — 1,88	1,32	1,78 — 0,36	0,55	200
194	2,3	5,9	I	4,7 — 3,53	1,53	3,26 — 0,36	0,7	660
209	2,3	11,32	I	9,2 — 7	1,5	5,05 — 0,6	0,73	1730
196	2,3	27,2	I	21,4 — 19,7	0,5	19,6 — 5,35		
187	2,3	39,8	I	36,4 — 22,1	0,54	19 — 5,35		
222	1,725	5,9	I	7,77 — 3,46	1,51	3,4 — 0,6	0,69	50
217	1,725	27,2	I	22,7 — 21,5	0,54	21 — 5,35		
219	1,725	39,8	I	33 — 30,9	0,52	30,4 — 5,35		
220	1,725	52,7	I	46,5 — 42,2	0,5	33 — 5,35		
218	1,725	53,6	I	47,5 — 43,5	0,58	42 — 6		
188	1,15	1,82	I		1,58	1,6 — 0,39	0,19	33,4
187	1,15	2,65	I		1,6	1,95 — 0,36	0,29	93
221	1,15	2,53	I	1,97 — 1,9	1,33	1,8 — 0,36	0,34	130
186	1,15	5,9	I		1,5	3,3 — 0,36	0,45	480
189	1,15	11,32	I		1,75	4,15 — 0,3	0,4	830
192	1,15	27,2	I	23,2 — 19	0,5	18,5 — 4,75		
198	1,15	39,8	I	34,5 — 28,5	0,46	27,4 — 6,55		
193	1,15	53,6	I	47,5 — 30	0,5	30 — 6		
201	0,805	2,65	I	2,26 — 1,6	1,42	1,43 — 0,3	0,38	193
199	0,805	5,9	I	4,75 — 3,3	0,75	3,27 — 1,49		
200	0,885	11,32	I	9,5 — 7,45	0,68	7,15 — 1,31		
202	0,805	27,2	I	24,4 — 19	0,56	18,5 — 4,15		
207	0,805	33,7	I	30 — 25,7	0,5	20,8 — 2,38		
206	0,805	39,8	I	3,75 — 30	0,62	30 — 9		
203	0,805	53,6	I	51,8 — 38,7	0,52	35,7 — 10,7		
211	0,55	3,04	I	2,62 — 1,79	0,66	1,78 — 0,6		
210	0,55	5,9	I	5,23 — 3	0,66	3 — 1,07		
212	0,55	27,2	I	224,4 — 17,8	0,52	17,8 — 3		
215	0,55	34,8	Décomposition incomplète					
213	0,55	53,6	Décomposition pratiquement nulle					

mol./l., dans la cinquième les concentrations de H_2O_2 en mol./l. au début et à la fin du palier de vitesse, dans la septième et la neuvième les concentrations en H_2O_2 au début et à la fin de la période correspondant à l'ordre indiqué dans la colonne précédente. Remarquons que l'ordre indiqué ne correspond qu'à la meilleure droite (*), qu'il soit possible de tracer, les points expérimentaux étant souvent assez dispersés.

A partir de ces tableaux, on peut faire les observations générales suivantes :

a) dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2 , nous avons observé pour la majeure partie de la décomposition un ordre voisin de 1,5 ;

b) dans le domaine des concentrations élevées en H_2O_2 , nous avons observé un palier (ordre zéro) suivi d'une décroissance correspondant à un ordre 0,5 ;

c) entre ces deux domaines, nous avons observé au début de la décomposition un ordre très élevé supérieur à 2,5 voisin en général de 4 et en fin de décomposition un ordre 0,5.

Le calcul d'une constante de vitesse est donc impossible.

Nous avons étudié le palier qui à pH 11,9 apparaît dans toutes les expériences au-dessus d'une certaine concentration d'eau oxygénée.

En portant en fonction des concentrations initiales $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ les concentrations correspondant au début $[\text{H}_2\text{O}_2]_d$ et à la fin du palier $[\text{H}_2\text{O}_2]_f$ (**), nous obtenons sensiblement des droites passant très près de l'origine, quelle que soit la concentration du permanganate et de la température. Les écarts provenant de la variation de ces paramètres apparaissent être du même ordre de grandeur que ceux dus à la non-reproductibilité des expériences, avec cette seule restriction que pour $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 53,6 \cdot 10^{-2}$ mol./l., la dispersion des points en fonction de la température est très grande. On peut exprimer ces résultats par les relations suivantes :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_d = B [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - b \quad B = 0,87 \\ b = 0,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol./l.}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_f = B' [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - b' \\ \text{à pH 11,9} \quad B' = 0,64 \quad b' = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol./l.} \\ \text{à pH 10,06} \quad B' = 0,75 \quad b' = 0,59 \cdot 10^{-2} \text{ mol./l.}$$

Examinons maintenant comment varie la vitesse au palier (ω) en fonction des concentrations initiales de H_2O_2 et de KMnO_4 .

Pour les différentes concentrations de KMnO_4 étudiées à pH 11,9 et pH 10,06, nous avons porté sur les figures 8 et 9 ω en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Pour une concentration donnée de KMnO_4 , ω est à pH 11,9 représenté par une droite passant par l'origine avec une précision de l'ordre de 20 %, c'est-à-dire que :

$$\omega = F [\text{H}_2\text{O}_2]_0$$

F étant un coefficient de proportionnalité qui dépend du KMnO_4 :

$$\omega = 30,4 [\text{KMnO}_4]^{1,34} [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (1)$$

La constante est exprimée en mol./l./secondes.

A pH 10,06, on n'obtient plus pour ω en fonction de

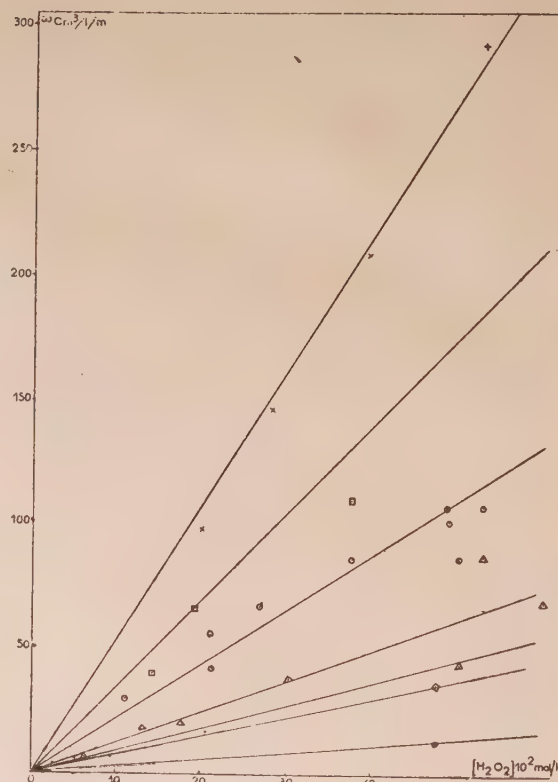


Fig. 8. — $\text{KMnO}_4 \cdot 10^4$ mol./l.

x x	2,3
□ □	1,725
● ●	1,15
○ ○	0,805
△	0,55
.	0,34
◇	0,217
●	

(*) Nous avons déterminé l'ordre de la réaction en portant $\log v = f(\log C)$.

(**) Elles sont indiquées par C_1 et C_f dans les tableaux IV et V, colonne 5.

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ des droites (fig.9), mais des courbes présentant un maximum d'autant plus aigu et dont la position

paraît se déplacer vers des concentrations de H_2O_2 d'autant plus grande que la concentration de KMnO_4 est plus élevée (ceci est relié au fait déjà signalé figure 4).

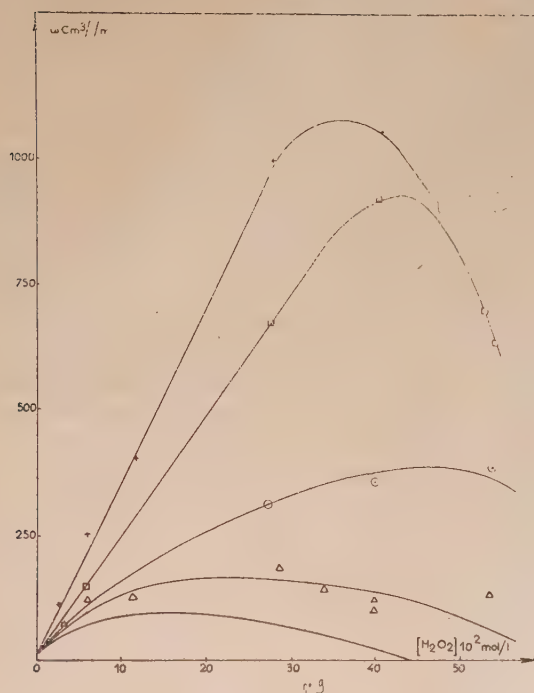


Fig. 9. — $\text{KMnO}_4 \cdot 10^{-4}$ mol./l.

×	×	2,3
□	□	1,725
○	○	1,45
△		0,805
.		0,55

DISCUSSION

Nous venons de donner une vue d'ensemble des résultats expérimentaux qui montre assez clairement leur complexité, nous allons résumer en quelques lignes les caractères essentiels qui en ressortent et sur lesquels nous nous sommes appuyés pour établir une interprétation :

a) les caractères de la décomposition de l'eau oxygénée et l'influence des divers facteurs tels que surface, agitation ou pH varient totalement suivant le domaine de concentration de H_2O_2 et de KMnO_4 . Rappelons en particulier l'influence sélective du pH.

b) pour un certain nombre d'expériences, nous avons observé sur les courbes $V = f(t)$ l'existence

d'un maximum de vitesse suivi directement par un palier ou bien par un minimum et un palier (expérience à 9°C).

c) nous avons fait quelques expériences en présence de MnO_2 colloïdal préparé à l'extérieur sans addition de base d'après les indications de MARK⁽⁵⁾. Si la décomposition par la surface du colloïde était la seule réaction mise en jeu, on s'attendrait à une réaction moins rapide avec le colloïde préparé *in situ* qu'avec le MnO_2 colloïdal préparé à l'extérieur, à un pH plus bas, donc possédant au moins initialement des particules de diamètre plus faible⁽¹⁾. Or, nous observons le phénomène inverse comme le montre la figure 10 sur laquelle nous avons représenté deux séries de courbes, l'une correspondant au permanganate, l'autre au MnO_2 . Nous voyons que pour les expériences faites avec du MnO_2 préparé à l'extérieur, il existe toujours une importante période d'induction qui n'apparaît pour celles partant de KMnO_4 que pour les faibles concentrations de NaOH . Dans tous les cas, la vitesse est pour les débuts de décomposition beaucoup plus élevée en présence de KMnO_4 ;

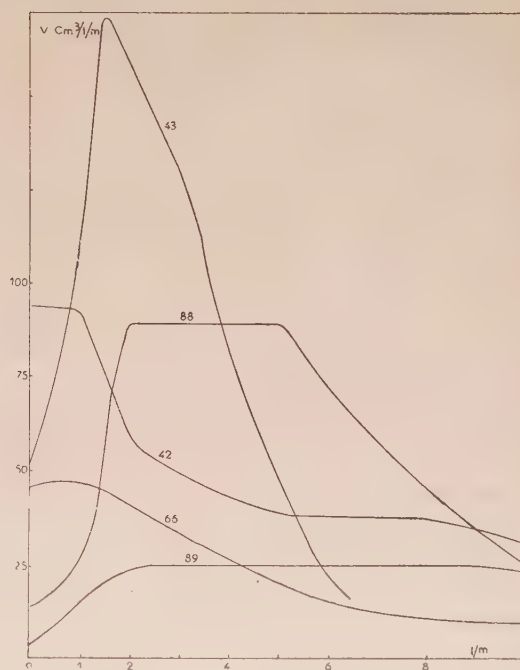


Fig. 10. — $\text{Mn} = 1,45 \cdot 10^{-4}$ mol./l. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

N°		$\text{NaOH} \cdot 10^3$ mol./l.
43	KMnO_4	0,41
88	MnO_2	0,486
42	KMnO_4	0,785
66	KMnO_4	3,26
89	MnO_2	3,26

d) dans les expériences effectuées en présence de faibles quantités d' H_2SO_4 les solutions sont incolores ; il n'y a donc plus de MnO_2 colloïdal et cependant nous observons encore une réaction très rapide qui serait distincte de celle du type B (réaction dépendant de la surface du MnO_2).

De plus, les expériences faites en présence d'une quantité élevée de soude présentent une cassure très nette à environ 30 % de H_2O_2 décomposée, ce qui semble indiquer la mise en jeu d'un nouveau mécanisme.

e) pour les expériences à 90°, nous avons observé dans les courbes $pt = f(t)$ un point d'inflexion avec tangente horizontale, trait caractéristique de deux réactions qui ne se superposent pas complètement.

f) la détermination des énergies d'activation montrent qu'il n'existe pas une valeur unique, mais deux valeurs distinctes, l'une pour les concentrations élevées, l'autre pour les faibles concentrations en H_2O_2 et aussi pour les vitesses initiales quel que soit le domaine de concentration en H_2O_2 considéré. Nous avons, en effet obtenu les résultats suivants (nous donnons les concentrations de H_2O_2 et de KMnO_4 pour lesquelles les expériences ont été faites, et nous appellerons E_i l'énergie d'activation correspondant aux vitesses initiales).

TABLEAU VI

$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 10^2$ mol./l.	$\text{KMnO}_4 \cdot 10^4$ mol./l.	E K cal./mol.	E_i K. cal./mol.
2,65	2,3	$11,8 \pm 1$	11,8
27,2	1,15	8	11,6
27,2	2,3	7,7	13
53,7	1,15	8,9	11,4

Cependant, dans le domaine de faible concentration de H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 2,65 \cdot 10^{-2}$ mol./l.), la dispersion de nos résultats est telle qu'il est possible pour les logarithmes des vitesses en fonction de $\frac{1}{T}$ de tracer

soit des courbes, soit des droites. Les courbes correspondraient à une vitesse qui croît avec la température plus vite que ne le voudrait la loi d'ARRHÉNIUS, ce qui est le cas des réactions en chaînes ramifiées dont la vitesse est exprimée par :

$$\frac{K \exp \frac{-(E_1 + E_2)}{RT}}{1 - K' \exp \frac{-(E_2 + E_3)}{RT}}$$

où E_1 est l'énergie d'activation de la réaction d'initiation, E_2 celle de la réaction de propagation, E_3

celle de la réaction de ramification. Les droites correspondraient à une vitesse qui satisfait à la loi d'ARRHÉNIUS. Mais de toutes façons, il semble ressortir de ces résultats que le mécanisme qui est applicable au domaine des faibles concentrations en H_2O_2 l'est aussi aux débuts de réaction quel que soit le domaine de concentrations en H_2O_2 ;

g) comme nous l'avons déjà vu, quelle que soit la variable étudiée, on ne peut représenter la totalité de la décomposition de H_2O_2 par un ordre unique — ordre qui, de plus, est de valeur assez imprécise. Par suite, nous avons été amenés à penser que ce n'est pas la vitesse en fonction des concentrations instantanées en H_2O_2 qu'il faut considérer, mais la vitesse en fonction du temps. En effet, nous avons remarqué que les concentrations initiales de H_2O_2 pour lesquelles nous trouvons des ordres très élevés, correspondent dans l'échelle logarithmique à un resserrement des abscisses. D'autre part, nous constatons sur les courbes $V = f(t)$ (fig. 11) que la partie décroissante de la vitesse a sensiblement la même

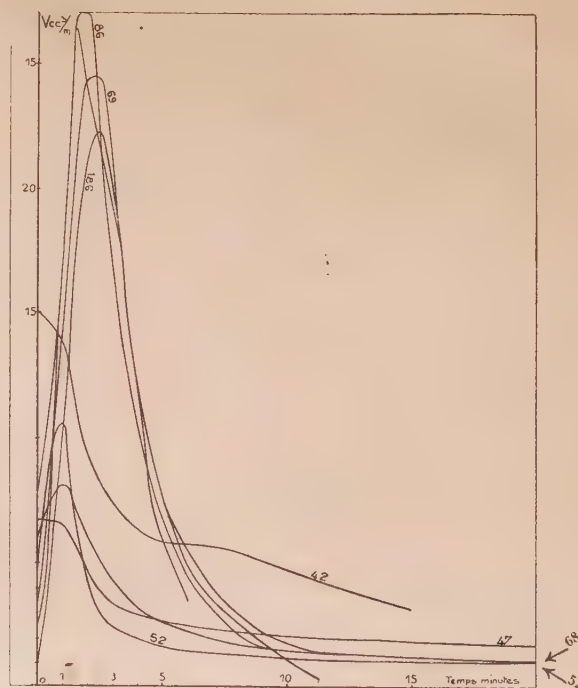


Fig. 11.

$[\text{RMnO}_4] = 1,15 \cdot 10^{-4}$ mol. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9 \cdot 10^{-2}$ mol./l.

Effet du pH. Voir tableau VII.

allure soit pour les expériences où nous avons trouvé un ordre 1,5 (nos 86, 69, 186), soit pour les débuts d'expérience où nous avons trouvé un ordre très élevé (nos 68, 42, 52, 47).

Pour expliquer l'ensemble de ces phénomènes, nous avons été conduit à l'hypothèse suivante :

La décomposition catalytique de H_2O_2 se fait par deux réactions A et B se chevauchant partiellement. La première A est une réaction en chaîne en phase homogène initiée par les corps formés au cours de la réduction de KMnO_4 en MnO_2 , réaction qui se poursuit après la fin de la réduction.

La deuxième B correspond à la décomposition en présence de MnO_2 ; elle possède une période d'induction après laquelle sa vitesse atteint une valeur constante ω puis décroît suivant un ordre voisin de 0,5. Les deux réactions A et B peuvent se superposer au cours de la décomposition de H_2O_2 et nous mesurons alors à chaque instant une vitesse totale V_t qui est la somme de $V_A + V_B$, vitesses respectives de A et de B.

La réaction A intervenant au début de la décomposition de H_2O_2 , la réaction B ne peut devenir prédominante que dans le domaine des concentrations élevées en eau oxygénée, où nous avons observé l'existence d'un palier. Dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2 , c'est la réaction A qui est prédominante elle correspond aux expériences où nous avons déterminé des ordres voisins de 1,5. Celles où nous avons déterminé au début des ordres très élevés se rapportent aux expériences où à la réaction A vient ensuite se superposer la réaction B.

L'hypothèse selon laquelle dans le domaine des faibles concentrations en H_2O_2 : la première réaction A disparaîtrait et la deuxième B contribuerait seule à la décomposition de H_2O_2 par un nouveau mécanisme, paraît devoir être rejetée.

Ayant admis l'existence des deux réactions A et B, nous allons déterminer maintenant leurs caractères respectifs.

Réaction A.

Après une période d'induction qui peut devenir négligeable (à température élevée par exemple), la vitesse V_A de la réaction A passe par un maximum

et sa décroissance serait approximativement représentée par :

$$V_A = P e^{-\alpha t} \quad (2)$$

P étant la « vitesse initiale théorique » d'une réaction sans période d'induction en admettant qu'il n'y ait pas de retard au dégagement de O_2 ; V_0 représente la vitesse initiale expérimentale.

L'étude de la réaction A en fonction du temps n'est possible avec rigueur qu'aux faibles concentrations en H_2O_2 où elle prédomine, dans ce cas, on détermine α et P en portant $\log V$ en fonction du temps, ce qui correspond à la droite $-\alpha t + \text{cte}$. La contribution de la réaction B à la vitesse totale en fin de décomposition est donnée par la différence entre les ordonnées de cette droite et la courbe expérimentale.

Pour élargir le domaine de détermination de α et de P, nous avons admis dans quelques cas à évolution rapide que dès le début de la décomposition, la vitesse de la réaction est la somme de V_A et de la vitesse ω de la réaction B en son palier et que l'on peut ainsi déterminer V_A en écrivant :

$$V_A = V_{\text{total}} - \omega$$

Chacune de ces méthodes est entachée d'une erreur. En effet, dans le premier cas, il est impossible de déterminer à partir de quel instant exact on ne peut continuer à négliger la réaction B, dans la deuxième, nous ne savons pas en réalité où dans le temps commence le palier, c'est-à-dire qu'elle est la période d'induction de la réaction B.

Détermination de α et de P.

Des calculs que nous avons faits, il ressort qu' α croît avec la concentration de l'eau oxygénée, du permanganate, avec la température, avec la vitesse d'agitation et le rapport surface/volume (voir tableau II et III) ; pour une vitesse d'agitation assez grande, la totalité de la réaction peut être représentée par la relation ci-dessus (n° 2). α est pratiquement indépendant du pH comme le montre le tableau VII.

TABEAU VII

N°	69	186	86	33	43	42	85	23	47	64	68	66	54	63
pH	9,89	10,06	11,09	11,27	11,27	11,6	11,78	11,9	12,0	12,08	12,133	12,133	12,29	12,29
α	0,45	0,45	0,47	0,35	—	0,39	0,37	0,47	0,34	0,31	0,39	0,24	0,36	0,34
V_0 cc ³ /l./m. .	20,2	11,6	23,4	83,5	66	100	37	80	44,5	23	29	44,5	87	52,5
V_m cc ³ /l./m.	166	153	186	216	180	100	80	80	44,5	42,5	51	44,5	87	52,5
P cc ³ /l./m....	505	480	472	300	330	130	133	83	61	65	93	70	62,6	58,6

A faible pH, bien qu'il existe une période d'induction notable, la partie décroissante de la vitesse est toutefois représentée d'une façon très satisfaisante par une courbe de type exponentielle.

La détermination de P n'étant possible que dans un nombre de cas limités, nous avons parallèlement déterminé les valeurs de V_0 , ce qui nous a permis d'établir que l'un et l'autre tendait vers une limite lorsque $[H_2O_2]_0$ augmentait. Si l'on désigne par V_{limite} et P_{limite} ces valeurs :

$$V_{\text{limite}} \text{ et } P_{\text{limite}} = C [KMnO_4]^n \quad n = 2,7 \pm 0,2 \quad (3)$$

Remarquons dans cette relation la valeur élevée de n .

Contrairement au terme α , P dépend du pH et augmente quand le pH diminue. Cette influence du pH sur P (et donc sur la réaction A) est surtout sensible pour les faibles concentrations en H_2O_2 et $KMnO_4$. Quand le pH passe de 11,9 à 10,06, P augmente d'un facteur 10 pour $[H_2O_2] = 2,65 \cdot 10^{-2}$ mol./l. et $[KMnO_4] = 0,805 \cdot 10^{-4}$ mol./l. Dans ces conditions expérimentales, l'accroissement considérable de la vitesse de décomposition n'est donc pas dû à la possibilité de passer du domaine de la réaction A à celui de la réaction B qui dépend fortement du pH.

La dépendance de P avec la vitesse d'agitation et le rapport surface/volume est la même qu' α .

D'une façon générale, les déterminations de α sont assez peu précises, car nous n'avons pu isoler complètement la réaction A ni en abaissant la température car dans ce cas, bien qu'elle devienne distincte de B, elle est si faible qu'aucun calcul précis n'est possible, ni en opérant en présence de faibles quantités de H_2SO_4 , car il est probable que dans ce domaine il existe un nouveau processus catalytique, ainsi que tendrait à le prouver les études faites par ABEL (⁶, ⁷). Cet auteur a étudié les réactions du permanganate et de l'eau oxygénée en solution homogène, c'est-à-dire lorsque les conditions expérimentales sont telles qu'il n'y a formation ni d'hydroxyde de manganèse, ni de MnO_2 colloïdal. Il suggère un ensemble de réactions dont chacune est caractérisée par un transfert d'électrons. Ce mécanisme permettrait d'expliquer à la fois la décomposition stœchiométrique de H_2O_2 (action réductrice de H_2O_2) et la catalyse en milieu acide, le rapport des deux réactions dépendant du pH.

Il exprime le dégagement d'oxygène par la relation (*) :

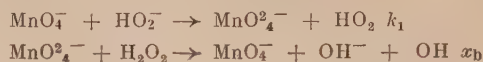
$$\frac{d(O_2)}{dt} = \left[\frac{(MnO_4)^- (H_2O_2)}{(H^+)} k_1 K_2 \right] \frac{p + 5 q (H^+)^3}{p + q (H^+)^3}$$

(*) Où $p = 2 x_b$ et $q = x_b K_1 K_2$; K_2 est la constante de dissociation de H_2O_2 , K_1 est la constante d'équilibre de la réaction $MnO_4^{2-} + 4 H^+ \rightleftharpoons MnO_2^{2+} + 2 H_2O$; x_b est la vitesse de la réaction $MnO_4^{2-} + H_2O_2 \rightarrow MnO_4^- + OH^- + OH$.

se réduisant au terme *entre crochets* dans le cas d'une réaction purement catalytique qui aurait lieu pour une concentration $[H^+]$ très faible et dans un domaine de pH très étroit. De plus, la période d'induction observée dans certaines expériences serait due à l'effet de la réaction stœchiométrique de réduction, qui consomme des ions H^+ , sur la réaction catalytique.

Nous pensons pouvoir objecter à la théorie d'ABEL les faits suivants :

1) il propose pour le processus catalytique l'ensemble des deux réactions suivantes :



Il semble d'après nos expériences dans lesquelles la solution est parfaitement incolore qu'il soit difficile d'admettre l'existence des anions colorés MnO_4^- et MnO_4^{2-} , même en faibles quantités ;

2) si l'on ne considère que la réaction purement catalytique, la concentration de H^+ reste constante. D'après la relation donnée ci-dessus, on devrait donc trouver pour le dégagement d'oxygène une réaction d'ordre 1 par rapport à H_2O_2 , ce qui est contraire à nos résultats.

Il semble par suite que les considérations d'ABEL ne puissent s'appliquer telles qu'elles à nos expériences.

Etude de la réaction B.

En ce qui concerne la réaction B, nous avons déjà étudié sa vitesse pendant le temps où elle reste constante et égale à ω (cf. p. 534). Dans une publication précédente (¹), nous avons analysé sa partie décroissante pour laquelle on peut admettre $n \approx 0,5$ $\frac{d[O_2]}{dt} = K(a - x)^{0,5}$. Un calcul plus précis des constantes nous a conduit à la relation :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = [H_2O_2]^{0,5} \{ 3,4 [KMnO_4]^{1,4} [H_2O_2]_0 + 0,39 [KMnO_4] \}$$

(les constantes sont exprimées en mol./l./secondes). Cette décroissance de la vitesse pourrait être attribuée soit à la diminution de la surface du colloïde, soit à l'épuisement des produits (H_2O_2) ou aux deux.

Il est intéressant de rapprocher cette relation de celle trouvée pour ω ($\omega = 30,4 [KMnO_4]^{1,34} [H_2O_2]_0$) qui semble en être une expression simplifiée.

La relation n'est valable qu'au pH 11,9 ; en effet, au pH 10,06, K ne peut être représentée par un faisceau de droites dont la pente (fonction de la concentration en $KMnO_4$) soit toujours positive,

cf. ω au pH 10,06. Aux concentrations de KMnO_4 $= 0,55$ et $0,805 \cdot 10^{-4}$ mol./l., cette pente est négative.

Calcul de la vitesse de la réaction B.

Nous avons, en matière de vérification des hypothèses faites pour les réactions A et B, calculé une valeur théorique de V_B en soustrayant V_A de V_{total} dans le cas d'expériences où il y a prédominance de la réaction A. Nous avons retrouvé sur chaque courbe le palier ω , en particulier fig. 12, expériences du tableau VII. Il faut, cependant

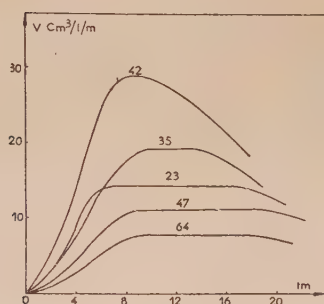


Fig. 12.

remarquer que les valeurs que l'on peut déterminer pour ω par ce procédé ne sont pas toujours en accord avec les caractéristiques d' ω établies pages 534. Les écarts peuvent aller jusqu'à 100 %. Il est possible que celles-ci ne soient quantitativement valables que lorsqu'il y a prédominance de la réaction B.

Nous avons à la faveur de ce calcul pu déterminer $\omega = f(\text{pH})$:

$$\omega = \frac{\omega'}{[\text{OH}^-]} \cdot 10^{-14}$$

ω' représenterait la vitesse théorique de la réaction à pH 0. Si on tient compte de l'arrêt de la décomposition en milieu acide, il semble que ω devrait être représenté en fonction du pH par une courbe passant par un maximum (*) dont la décroissance correspondrait à la relation ci-dessus.

(*) Un maximum de vitesse dans la décomposition de H_2O_2 en milieu basique a été trouvé par ABEL, *Monashte fur Chemie*, 1952, 83, 422-439. Par BRÉDIG et son école pour la décomposition de H_2O_2 par le Pt et l'Au colloïdal *Z., physik chem.* (1899), 31, 258 ; (1901), 37, 323.

Représentation schématique de l'ensemble des résultats.

Pour illustrer l'ensemble de nos résultats, nous allons schématiser les différents types de courbes $V = f(t)$ que nous avons trouvés et voir dans quelle mesure ils correspondent bien aux hypothèses que nous avons faites.

Deux cas limites et un cas intermédiaire peuvent se présenter.

a) Concentrations élevées en H_2O_2 .

La réaction B apparaît distinctement (palier ω). Au-dessus de ce palier, nous observons aux pH élevés un maximum lorsque le rapport des concentrations du permanganate et de l'eau oxygénée a une valeur de l'ordre de $\frac{[\text{KMnO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} > 5 \cdot 10^{-4}$ (fig. 13a).

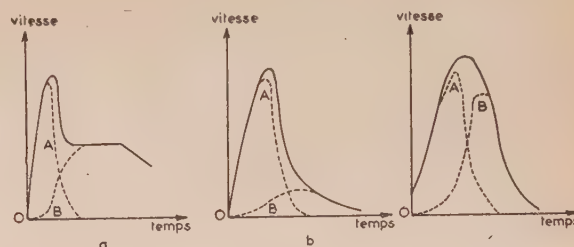


Fig. 13

Aux pH faibles, les courbes au lieu d'être du type § a sont du type § c (voir ci-dessous).

Si nous nous reportons aux relations établies pour ω , V_A et α en fonction de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ et de $[\text{KMnO}_4]$ (1) et (3) nous voyons que V_A dépend de $[\text{KMnO}_4]$ par une puissance beaucoup plus élevée que la vitesse au palier ω , et qu'à partir d'une certaine concentration en H_2O_2 V_A n'augmente plus avec $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ alors qu' ω continue à croître. Ces remarques expliquent quand $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ augmente, la disparition du maximum de vitesse au-dessus du palier d'autant plus rapide que $[\text{KMnO}_4]$ est plus faible. De plus, elles permettent de comprendre l'existence de ce maximum pour $[\text{KMnO}_4] = 2,3 \cdot 10^{-4}$ mol./l., quelle que soit la concentration en H_2O_2 .

b) Faibles concentrations en H_2O_2 .

La contribution de la réaction B à l'ensemble du phénomène est pratiquement négligeable, c'est la réaction A qui prédomine et nous sommes dans le cas où le calcul de α et de P est possible (fig. 13 b). Ce type de courbe existe seulement si la concentration

du permanganate est supérieure à une valeur donnée, dépendant du pH et de l'ordre de $0,7 \cdot 10^{-4}$ mol./l.

Par suite, on peut prévoir l'arrêt de la réaction catalytique si pour une raison quelconque la réaction B est impossible et si les données expérimentales correspondent à un rapport $\frac{[\text{KMnO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}$, tel que la réaction A devienne négligeable (la valeur de ce rapport est de l'ordre de $\frac{[\text{KMnO}_4]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} < 1 \cdot 10^{-3}$). C'est ce que nous avons effectivement observé (fig. 4).

c) Concentrations intermédiaires en H_2O_2 aux pH élevés. Faibles pH.

Aux pH élevés, les cas limites sont ceux déterminés dans le paragraphe a et le paragraphe b où les réactions sont relativement lentes et peuvent être distinguées l'une de l'autre. Quand on abaisse le pH, V_A et V_B deviennent assez grandes pour que ni l'une ni l'autre ne puissent être négligées. De plus, la période d'induction de B diminue et simultanément sa vitesse au palier augmente, il y a par suite superposition des réactions A et B (fig. 13 c). Aussi, la décomposition est si avancée lorsque la réaction A est terminée qu'il devient impossible de distinguer le palier ω . A première vue, si on ne tient pas compte de la complexité des phénomènes, on se serait plutôt attendu au résultat inverse par suite de l'augmentation d' ω quand le pH diminue.

Mécanisme.

Réaction A.

L'existence en phase homogène d'une réaction en chaîne A due à la réduction de l'ion MnO_4^- en MnO_2 nous paraît être en accord avec les faits suivants.

DUKE (8) étudiant en milieu alcalin les réactions d'oxydation par le permanganate, suggère la formation de radicaux OH et même de radicaux OH_2 .

LAPORTE et HENRI (9) ont montré que la décomposition de KMnO_4 est une réaction en chaîne, d'où existence au sein de la solution d'un certain nombre de radicaux pouvant initier la décomposition de H_2O_2 .

Quant aux études détaillées d'ABEL (6, 7), elles semblent montrer la possibilité d'une catalyse en phase homogène, bien que nous ne soyons pas entièrement d'accord avec cet auteur sur les intermédiaires proposés.

En initiant une polymérisation par des mélanges d'eau oxygénée et de sels ferreux, BAXENDALE et

EVANS (10) enfin ont prouvé au sein de ces solutions, l'existence de radicaux libres en particulier des radicaux OH.

L'ensemble de ces observations, qui montrent l'existence de radicaux libres pouvant conduire à des réactions en chaînes, et de nos résultats expérimentaux sont en accord avec la théorie de SEMENOFF (11) sur les réactions en chaînes. Nous avons déjà vu que la décomposition de l'eau oxygénée présentait quelques-uns des caractères indiqués par cet auteur comme critères de ce type de réaction : période d'induction, ordre anormalement élevé, influence de la surface et peut être variation de la

vitesse avec $\frac{1}{T}$ plus rapidement que ne le voudrait la loi d'ARRHÉNIUS.

Pour la réaction A, les courbes de vitesse en fonction du temps peuvent correspondre ou bien à la théorie des chaînes droites ou bien à celles des chaînes faiblement ramifiées.

Dans le cas de chaînes droites, la vitesse est exprimée par $\frac{n_0}{\beta} \left(1 - e^{-t/\tau} \right)$ et croît jusqu'à une valeur limite $\frac{n_0}{\beta} \cdot n_0$ représente le nombre de centres initiaux, β est la probabilité d'interruption d'une chaîne, τ est le temps nécessaire au développement d'une chaîne. Si à partir d'un temps t_1 la production des centres initiaux est arrêtée, la vitesse est alors donnée par la relation :

$$\frac{n_0}{\beta} e^{-(t-t_1)/\tau}$$

en admettant que la réaction soit stationnaire. Cette formule donne pour la vitesse une décroissance exponentielle en fonction du temps en accord avec nos résultats expérimentaux, α serait représenté

$$\text{par } \frac{1}{\tau}.$$

Dans le cas des chaînes ramifiées la vitesse est égale à $\frac{Q}{\Delta\tau} \exp \Phi t$ où $\Phi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$. Q représente le

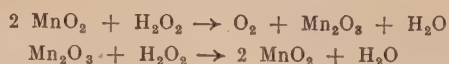
nombre de centres actifs formés au temps initial, qui proviendrait ici de la décomposition instantanée du KMnO_4 en MnO_2 , $\Delta\tau$ le temps moyen qui s'écoule entre l'apparition de la particule active et son entrée en réaction, δ la probabilité de ramification. Si $\delta - \beta$ est négatif, nous trouvons une vitesse décroissant exponentiellement avec le temps, α correspond

$$\text{à } \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}.$$

Réaction B.

Pour la réaction B, nous suggérons un mécanisme du type de celui admis par SELWOOD ⁽¹²⁾ et non pas celui de BROUGHTON et WENTWORTH que nous avons déjà discuté ⁽¹⁾. De toute manière, il faut envisager un processus dans lequel l'oxygène dégagé provienne exclusivement de l'eau oxygénée. En effet, les diverses expériences faites avec des traceurs montrent que tout autre hypothèse doit être exclue ⁽¹³⁾.

SELWOOD propose pour expliquer l'ensemble des faits observés dans la décomposition de l'eau oxygénée par MnO₂ sur support d'alumine, les réactions suivantes :



Comme il le fait remarquer, il est plus probable d'admettre le passage d'un état déterminé de valence à l'état voisin immédiatement inférieur ou supérieur plutôt qu'un double saut de valence ainsi que l'implique le mécanisme de BROUGHTON et WENTWORTH.

Il est intéressant de noter que les énergies d'activation trouvées par SELWOOD sont du même ordre de grandeur que celles que nous avons calculées pour la réaction B (8,3 ± 0,5 K/cal.) :

Mn %	E. K/cal.
1,3 (sur alumine)	10,7
2,85 (sur alumine)	6,52
16,1 (sur alumine)	7,3
14,8 (sur rutile)	7,05

En accord avec J. AMIEL, J. BRENET et G. RODIER ⁽¹⁴⁾, nous ne pensons pas que la totalité du phénomène puisse être expliqué par un effet de surface (grosesse des grains en particulier), les expériences montrant bien que l'activation du MnO₂ (broyage des grains) n'est pas le seul facteur mis en jeu.

Cependant, on aurait pu penser que le palier de vitesse (ordre 0) observé au cours de la décomposition était un argument en faveur d'une réaction de surface, la vitesse dépendant du nombre *n* constant de molécules H₂O₂ absorbés. Dans ce cas, à partir du moment où la concentration en H₂O₂ deviendrait faible, *n* ne serait plus indépendant du nombre de molécules H₂O₂ en solution *n*₁. En supposant *n* = *n*₁^{0,5} on expliquerait l'ordre observé dans la décroissance de la vitesse de B. Mais, alors il semble que la vitesse ω du palier devrait dépendre de la concentration en permanganate et pour une valeur constante de celle-ci, commencer à décroître au cours de la réaction

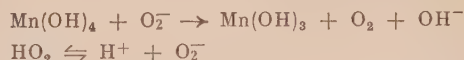
à une concentration déterminée en H₂O₂, quelle que soit la valeur de [H₂O₂]₀, ce dernier fait n'a pas été observé.

C'est pourquoi nous rapprocherons plutôt nos résultats expérimentaux de ceux cités par SEMENOFF dans le cas de l'oxydation de l'acétylène et des aldéhydes pour lesquelles les courbes de vitesse présentent toutes après une période d'induction un palier plus ou moins long, dont la fin semble, d'après l'analyse des expériences de KISTIAKOWSKY et SPENCE ⁽¹⁵⁾ dépendre de la concentration initiale en O₂. De plus, les courbes données par ces derniers auteurs pour la vitesse en fonction de [O₂]₀ sont du même type que celles trouvées par nous pour ω = $\omega / [\text{H}_2\text{O}_2]_0$ à pH 10,06.

D'après la théorie, la vitesse pratiquement constante du palier correspond pour les réactions en chaînes à une transformation peu ou pas ramifiée :

$$v = D (1 - e^{-\Phi t}); \quad \Phi = \frac{\beta - \delta}{\Delta \tau}$$

et tend vers la limite constante D si β est plus grand que δ. En résumé, on peut envisager pour la réaction B une suite de réactions telle que celle que nous avons décrites dans un article précédent ⁽¹⁾, auxquelles on peut adjoindre la réaction suivante :



L'effet du pH peut provenir de son action d'une part sur l'état de la surface du colloïde, d'autre part sur l'équilibre ci-dessus (pour les expériences à pH faiblement acide). La terminaison de chaînes se ferait probablement par la recombinaison de deux radicaux. Ces schémas sont analogues à ceux donnés par J. WEISS ⁽¹⁶⁾, W. BARB, J. BAXENDALE, P. GEORGE et K. HARGRAVE ⁽¹⁷⁾ pour la décomposition de l'eau oxygénée par le système Fe⁺⁺/Fe⁺⁺⁺.

CONCLUSION

L'étude que nous venons de présenter apporte au problème de la décomposition de l'eau oxygénée par le permanganate de potassium un certain nombre de précisions.

Du point de vue expérimental, nous avons employé la technique la plus simple. Notre travail nous a permis de constater qu'il y aurait intérêt à perfectionner cette technique afin de pouvoir étudier rigoureusement les débuts de décomposition ainsi que les réactions très rapides. Ceci permettrait de faire varier les concentrations de réactifs dans un domaine beaucoup plus étendu.

Les résultats obtenus mettent en relief les faits suivants : la décomposition catalytique de H_2O_2 est différente selon le domaine de concentration en H_2O_2 considéré et d'autre part selon que le catalyseur est ajouté à l'état de MnO_2 ou à l'état de KMnO_4 . Nous avons pu établir l'existence de deux réactions distinctes A et B en chaînes, l'une en phase homogène avec cependant la possibilité de terminaison sur la surface, l'autre en phase hétérogène avec un processus d'oxydo-réduction.

Nous avons ensuite mis en évidence l'existence d'un processus catalytique dans des solutions incolores où tout le MnO_2 colloïdal était absent.

Le fait d'observer des phénomènes différents pour d'assez faibles variations des concentrations des réactifs, montre qu'il faut être prudent dans l'extrapolation des résultats obtenus dans des conditions expérimentales bien déterminées, en particulier dans l'extrapolation aux concentrations très élevées de H_2O_2 .

Cependant, nous pensons qu'il est raisonnable d'admettre qu'aux concentrations élevées en H_2O_2 et en KMnO_4 , la décomposition ait lieu principalement par la réaction A et devienne alors pratiquement explosive. C'est ce qui se passe dans les conditions d'utilisation technique de la réaction quand on s'en sert par exemple pour la propulsion. Nous avons vu, en effet, que la réaction A dépendait de KMnO_4 par une puissance voisine de 3 ; pour des concentrations assez élevées de ce réactif, la totalité de H_2O_2 sera donc décomposée avant que la réaction B ait eu le temps de s'établir.

Remarquons enfin qu'il est possible qu'une partie de la complexité des résultats provienne de la diversité des états qui existe pour le catalyseur quand on passe de l'ion MnO_4^- à l'ion limite Mn^{++} , ces états sont plus ou moins bien définis et leur variété entraîne très probablement des différences dans le processus catalytique.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris sous la direction de M. le Professeur E. BAUER. Je le remercie vivement pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ces recherches. Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. M. MAGAT, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui m'a guidée dans mon travail par ses nombreux conseils éclairés. Ma gratitude s'adresse également à M. le Professeur PRETTE et à M. HAISINSKY, Maître de Recherches au C.N.R.S. qui ont bien voulu s'intéresser à cette étude.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) F. FOUINAT et M. MAGAT. — *J. Chimie Physique*, 1950, **47**, 514-522.
- (2) F. FOUINAT. — *C. R.*, 1948, **226**, 1619-1621 ; *C. R.*, 1949, **228**, 1593-1595.
- (3) LOTTERMOSER et LEHMANN. — *Kolloid Z.*, 1921, **29**, 250-260.
- (4) D. B. BROUGHTON et R. L. WENTWORTH. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 741-744.
- (5) MARK. — *Thèse Heidelberg*, 1906.
- (6) E. ABEL. — *Mh. Chem.*, 1952, **83**, 422-439 ; 1951 **82**, 642-644.
- (7) E. ABEL. — *Mh. Chem.*, 1950, **81**, 681-684 ; 1949, **80**, 455-462.
- (8) DUKE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 3975.
- (9) HENRI et LAPORTE. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1950, 178-188.
- (10) J. H. BAXENDALE et M. G. EVANS et G. S. PARK. — *Trans. Farad. Soc.*, 1946, **42**, 155-169.
- (11) SEMENOFF. — *Chemical Kinetics and chain reactions*.
- (12) P. W. SELWOOD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 4333-4334 ; 1952, **74**, 7750-7754.
- (13) P. BAERTSCHI. — *Experientia*, 1951, **7**, 215-216.
C. A. BUNTON et DR. LE. — *Research (London)*, 1952, **74**, 1750.
- (14) J. AMIEL, J. BRENET et G. RODIER. — *Bull. Soc. chim. de France*, 1949, 140-143.
- (15) KISTIAKOWSKY et SPENCE. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930 **52**, 4837.
- (16) J. WEISS. — *Nature*, 1949, **163**, 692-694.
- (17) W. BARB, J. BAXENDALE, P. GEORGE K. HARGRAVE. — *Nature*, 1949, **163**, 692-694 ; *Trans. Farad. Soc.*, 1951, **47**, 462-500.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réactions en présence d'hydrogène désorbé
par le palladium.

Vu et approuvé :

Paris, le 6 juin 1953.

POUR LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

L'ASSESEUR,

Robert LÉVY.

Vu et permis d'imprimer :

POUR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

LE VICE-RECTEUR DE L'UNIVERSITÉ

G. DAVY.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Réactions en présence d'hydrogène dissous

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS

Quai des Grands-Augustins, 55

144911-54

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
144911 Quai des Grands-Augustins, 55.
